

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-133666

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/09  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 09-315802 (71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 31.10.1997 (72)Inventor : FUKUSHIMA HAJIME  
NAKANISHI HIDEO

---

## (54) DRY TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dry toner which is excellent in powder fluidity and transferability and also, excellent in any of heat-resistingly preservable properties, low-temp. fixation properties and to offset resistance by specifying the Wadell's practical sphericity of particles of the toner and using as the toner binder, a binder resin consisting of a polyester modified with urea bonds.

**SOLUTION:** In this dry toner consisting of a toner binder and a colorant, the Wadell's practical sphericity of the toner particles is 0.90 to 1.00 and the toner binder consists of a polyester modified with urea bonds. Further, the Wadell's practical sphericity of the toner particles is preferably 0.95 to 1.00 and more desirably 0.98 to 1.00, wherein the Wadell's practical sphericity of each of all the toner particles is not required to fall within any of these ranges and such toner particles having average Wadell's practical sphericity within any of these ranges can satisfactorily be used. Also, the media value of particle diameters of the toner particles is ordinarily 2 to 20  $\mu\text{m}$  and preferably 3 to 10  $\mu\text{m}$ . As the polyester modified with urea bonds, e.g. a reactant of a polyester prepolymer having isocyanate groups with a compound selected from amines is used.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-133666

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08 3 3 1
	9/09		3 2 1
	9/08		3 6 1
			3 6 5
			3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 9 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-315802	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成9年(1997)10月31日	(72) 発明者	福島 元 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	中西 秀男 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 乾式トナー

(57) 【要約】

【課題】 流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れた乾式トナーを提供する。

【解決手段】 W a d e l l の実用球形度が0.90～1.00のトナーであり、該トナーを構成するトナーバインダーがウレア結合で変性されたポリエステルからなることを特徴とする乾式トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナーバインダーおよび着色剤からなる乾式トナーにおいて、該トナーの W a d e l l の実用球形度が 0.90～1.00 であり、該トナーバインダーがウレア結合で変性されたポリエステル (i) からなることを特徴とする乾式トナー。

【請求項 2】 該変性されたポリエステル中 (i) のウレア結合の含有量とウレタン結合の含有量の比が当量比で 100/0～20/80 である請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 3】 該変性ポリエステル (i) が、構成成分としてビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物を含有する請求項 1 または 2 記載の乾式トナー。

【請求項 4】 該トナーバインダーが、該変性ポリエステル (i) と共に、変性されていないポリエステル (i i) を含有し、(i) と (i i) の重量比が 5/95～80/20 である請求項 1～3 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 5】 該 (i i) のピーク分子量が 1000～10000 である請求項 4 記載の乾式トナー。

【請求項 6】 該トナーバインダーのガラス転移点 (T g) が 35～85℃であり、測定周波数 20Hz における貯蔵弾性率 (G') が 10000 dyne/cm<sup>2</sup> となる温度 (T G') と粘性が 1000 ポイズとなる温度 (T η) の差 (T G' - T η) が 0℃以上である請求項 1～5 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 7】 トナー粒子が水系媒体中で形成された粒子である請求項 1～6 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 8】 トナーバインダー、着色剤と共に、融点 が 50～120℃であり、かつ融点より 20℃高い温度における熔融粘度が 5～1000 c p s であるワックスを、さらに乾式トナー中に 3～30 重量%含有する請求項 1～7 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 9】 該ワックスが、カルボニル基含有ワックスである請求項 8 記載の乾式トナー。

【請求項 10】 着色剤が、シアン、マゼンダ、イエローの染料および/または顔料からなる群から選ばれる着色剤である請求項 1～9 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 11】 熱定着用トナーに用いられる請求項 1～10 のいずれか記載の乾式トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉砕したものが用いられている。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロール

を用いて加熱溶融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要ことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。一方、近年、高画質化、解像度の向上のためにトナーの小粒径化のニーズが強まっている。しかし、従来の混練粉砕トナーはその形状が不定型であるために、小粒径とした場合に粉体流動性が不十分となり、トナーの現像装置への供給が困難になるとともに、転写性が悪化する問題が生じる。

【0003】上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルのトナーバインダーとして用いたもの（特開昭 57-109825 号公報）、②ウレタン変性したポリエステルのトナーバインダーとして用いたもの（特公平 7-101318 号公報）などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平 7-56390 号公報）が提案されている。

【0004】さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、④着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平 9-43909 号公報）、⑤ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平 9-34167 号公報）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、①～③に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。④および⑤に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、④に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。⑤に開示されているトナーは、低温定着性では④より優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、トナーバインダーおよび着色剤からなる乾式トナーにおいて、該トナーのWadellの実用球形度が0.90～1.00であり、該トナーバインダーがウレア結合で変性されたポリエステル(i)からなることを特徴とする乾式トナーである。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明において、Wadellの実用球形度とは、(粒子の投影面積に等しい円の直径)÷(粒子の投影像に外接する最小円の直径)で表される値であり、トナー粒子を電子顕微鏡観察することで測定できる。Wadellの実用球形度は、通常0.90～1.00、好ましくは0.95～1.00、さらに好ましくは0.98～1.00である。本発明においては、全トナー粒子個々の実用球形度が上記の範囲である必要はなく、平均値として上記範囲内であればよい。また、トナーの粒径は、中位径(d50)が通常2～20μm、好ましくは3～10μmである。

#### 【0008】ウレア結合で変性されたポリエステル

(i)としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有する

させた物などが挙げられる。上記ポリエステル(1)の有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0009】ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールP A、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0010】ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルケンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリ

ット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

【0011】ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0012】ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0013】ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0014】イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0015】アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチル

トルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカブロン酸などが挙げられる。B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0016】さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0017】アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル(i)中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0~10/90であり、好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは、60/40~30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0018】本発明のウレア変性ポリエステル(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万~1000万、さらに好ましくは3万~100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステ(ii)を用いる場合は特に限定されるものではなく、

前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは 10000~100000、さらに好ましくは 20000~80000 である。20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0019】本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(i) 単独使用だけでなく、この

(i) と共に、変性されていないポリエステル(ii) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。

(ii) を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii) としては、前記(i) のポリエステル成分と同様なポリオール(1) とポリカルボン酸(2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i) と同様である。また、(ii) は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。

(i) と(ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i) のポリエステル成分と(ii) は類似の組成が好ましい。(ii) を含有させる場合の(i) と(ii) の重量比は、通常 5/95~80/20、好ましくは 5/95~30/70、さらに好ましくは 5/95~25/75、特に好ましくは 7/93~20/80 である。

(i) の重量比が 5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0020】(ii) のピーク分子量は、通常 10000~100000、好ましくは 15000~100000、さらに好ましくは 20000~80000 である。10000 未満では耐熱保存性が悪化し、10000 を超えると低温定着性が悪化する。(ii) の水酸基価は 5 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10~120、特に好ましくは 20~80 である。5 未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii) の酸価は通常 0~120、好ましくは 0~50、さらに好ましくは 0~30 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0021】本発明において、トナーバインダーのガラス転移点( $T_g$ )は通常 35~85℃、好ましくは 45~70℃である。35℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、85℃を超えると低温定着性が不十分となる。理由は不明ながら、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数 20Hz において 10000 dyne/cm<sup>2</sup> となる温度( $T_G'$ )が、通常 100℃以上、好ましくは 110~200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化す

る。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数 20Hz において 1000 ポイズとなる温度( $T_\eta$ )が、通常 180℃以下、好ましくは 90~160℃である。180℃を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_G'$  は  $T_\eta$  より高いことが好ましい。言い換えると  $T_G'$  と  $T_\eta$  の差( $T_G' - T_\eta$ )は 0℃以上が好ましい。さらに好ましくは 10℃以上であり、特に好ましくは 20℃以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 $T_\eta$  と  $T_g$  の差は 0~100℃が好ましい。さらに好ましくは 10~90℃であり、特に好ましくは 20~80℃である。

【0022】本発明の着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダブラック SM、ファーストイエロー G、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミン FB、ピグメントオレンジ R、レーキレッド 2 G、ローダミン FB、ローダミン B レーキ、メチルバイオレット B レーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエロー GG、カセット YG、オラゾールブラウン B、オイルピンク OP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。着色剤の含有量は通常 2~15 重量%、好ましくは 3~10 重量%である。

【0023】また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど)；長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックスなど)；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル(カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど)；ポリアルカノールエステル(トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど)；ポリアルカン酸アミド(エチレンジアミンジベヘニルアミドなど)；ポリアルキルアミド(トリメリット酸トリステアリルアミドなど)；およびジアルキルケトン(ジステアリルケトンなど)などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常 40~160℃であり、好ましくは 50~120℃、さらに好ましくは 60~90℃である。融点が 4

0℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの熔融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～1000cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%、特に好ましくは10～25重量%である。

【0024】本発明の乾式トナーにおいては、さらに、荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。荷電制御剤の含有量は通常0～5重量%である。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものをを用いることができる。

【0025】本発明の乾式トナーの製法を例示する。トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシシタネート、ジブチルチンオキサライドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに(A)にアミン類(B)を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3)を反応させる際および(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(3)に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0026】乾式トナーは以下の①～③の方法などで製造することができる。

#### ①粉砕トナーの球形化

トナーバインダー、着色剤からなるトナー材料を熔融混練後、微粉砕したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法。

#### ②スプレードライ法

トナー材料をトナーバインダーが可溶性溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。

#### ③分散造粒法(例えば 特開平9-15902号公報に記載の方法)

トナー材料をトナーバインダーが可溶性溶剤に溶解分散後、攪拌下トナーバインダーの貧溶媒(例えば水)に分散させ、次いで溶剤を溜去しトナー粒子を形成させ、冷却後に、固液分離、乾燥して、球形トナーを得る方法。などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、③分散造粒法であり、特に分散相となる貧溶媒が水系媒体である分散造粒法が好ましい。水系媒体中での分散造粒法で用いられる、予めトナーバインダーを溶解する溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。分散剤としては、水溶性高分子(ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなど)、無機粉末(炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、シリカ微粉末など)および界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど)など公知のものが使用できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、硬化反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0027】本発明の乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂(アクリル樹脂、シリコン樹脂など)により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。次いで、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などにより支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着して記録材料とされる。

#### 【0028】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

#### 【0029】実施例1

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサライド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチンオキサライド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にイソフォロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシア

ネット含有プレポリマー(1)を得た。次いでプレポリマー(1)267部とイソホロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル(1)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸138部およびイソフタル酸138部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量2300、水酸基価55、酸価1の変性されていないポリエステル(a)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(1)を単離した。Tgは52℃、Tηは123℃、TG'は132℃であった。

(トナーの作成) ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液240部、ペンタエリスリトールテトラベネート(融点81℃、熔融粘度25cps)20部、シアニンプルーKRO(山陽色素製)4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで1200rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.96であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0030】実施例2

(トナーバインダーの合成) 実施例1と同様に、ビ

スフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物669部、イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー(2)を得た。次いでプレポリマー(2)213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応し、重量平均分子量79000のウレア変性ポリエステル(2)を得た。ウレア変性ポリエステル(2)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(2)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(2)を単離した。Tgは52℃、Tηは129℃、TG'は151℃であった。

(トナーの作成) ワックスをトリメチロールプロパントリベネート(融点58℃、熔融粘度24cps)に換え、溶解温度および分散温度を50℃に変える以外は実施例1と同様にし、粒径d50が6μmの本発明のトナー(2)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.97であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0031】比較例1

(トナーバインダーの合成) ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量8,000の比較トナーバインダー(1)を得た。比較トナーバインダー(1)のTgは57℃、Tηは136℃、TG'は133℃であった。

(トナーの作成) ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(1)100部、酢酸エチル溶液200部、シアニンプルーKRO(山陽色素製)4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化し、粒径d50が6μmの比較トナー(1)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.98であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0032】

#### 【表1】

トナーNo	粉体流動性	耐熱保存性	GLOSS	HOT
実施例1	0.38	20%	130℃	180℃
実施例2	0.37	19%	150℃	230℃以上
比較例1	0.35	21%	150℃	160℃

#### 【評価方法】

##### ①粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

##### ②耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。



## ③光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機(CLC-1; キヤノン製)の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

## ④ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

## 【0033】実施例3

(トナーの作成) 着色剤をカーボンブラック(三菱化成(株)製 MA100) 8部に変える以外は実施例2と同様にトナーバインダー(2)をトナー化し、粒径d50が6μmの本発明のトナー(3)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.96であった。評価結果を表2に示す。

## 【0034】実施例4

(トナーバインダーの合成) ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量4300、水酸基価25、酸価7の変性されていないポリエステル(b)を得た。ウレア変性ポリエステル(2)300部と変性されていないポリエステル(b)700部を酢酸エチル/MEK(1/1)3000部に溶解、混合し、トナーバインダー(4)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(4)を単離した。T<sub>g</sub>は57℃、T<sub>η</sub>は143℃、TG'は172℃であった。

(トナーの作成) トナーバインダー(4)の酢酸エチル/MEK溶液300部、モンタンワックスWE-40(ヘキストジャパン製) 5部およびカーボンブラック(三菱化学(株)製 MA100) 8部をトナー材料として用いる以外は実施例1と同様にし、粒径d50が6μmの本発明のトナー(4)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.95であった。評価結果を表2に示す。

トナーNo	粉体流動性	耐熱保存性	MFT	HOT
実施例3	0.37	18%	110℃	230℃
実施例4	0.35	8%	130℃	230℃以上
比較例2	0.27	32%	130℃	230℃

## 〔評価方法〕

## ①粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

## ②耐熱保存性

## 【0035】比較例2

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、80℃まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量98000のウレタン変性ポリエステルを得た。ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量3800、水酸基価25、酸価7の変性されていないポリエステルを得た。上記ウレタン変性ポリエステル350部と変性されていないポリエステル650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー(2)を得た。比較トナーバインダー(2)のT<sub>g</sub>は58℃、T<sub>η</sub>は145℃、TG'は170℃であった。

(トナーの作成) 比較トナーバインダー(2)100部、モンタンワックスWE-40(ヘキストジャパン製)および5部カーボンブラック(三菱化成(株)製 MA100) 8部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ(三井三池化工機(株)製 FM10B)を用いて予備混合した後、二軸混練機((株)池貝製 PCM-30)で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット(日本ニューマチック工業(株)製)を用いて微粉砕した後、気流分級機(日本ニューマチック工業(株)製 MDS-I)で分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製) 0.5部をサンプルミルにて混合して、比較トナー(2)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.75であった。評価結果を表2に示す。

## 【0036】

## 〔表2〕

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

## ③最低定着温度(MFT)

市販白黒複写機(SF8400A; シャープ製)を用い

て定着評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 7 0 % 以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

④ホットオフセット発生温度(HOT)

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもつ定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】 本発明の乾式トナーは以下の効果を奏す 10

る。

1. 粉体流動性に優れ、現像性、転写性に優れる。
2. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
3. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
4. カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。